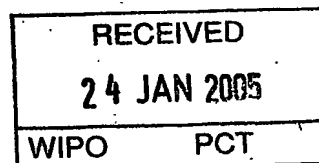


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 51 955.6

**Anmeldetag:**

07. November 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich/DE

**Bezeichnung:**Kathodenwerkstoff für eine Hochtemperatur-  
Brennstoffzelle (SOFC) sowie eine daraus  
herstellbare Kathode**IPC:**

H 01 M 4/48

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. November 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Remus

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Kathodenwerkstoff für eine Hochtemperatur-  
Brennstoffzelle (SOFC) sowie eine  
daraus herstellbare Kathode.

---

Die Erfindung betrifft einen Kathodenwerkstoff, insbesondere für den Einsatz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, umfassend unterstöchiometrisches

5  $\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{3-\delta}$ , mit

$0,02 \leq x \leq 0,05$ ,  $0,1 \leq y \leq 0,6$ ,  $0,1 \leq z \leq 0,3$  und mit

$\text{Ln}$  = Lanthanide,  $\text{M}$  = Strontium oder Kalzium und

$\text{C}$  = Kobalt oder Kupfer.

Durch ein besonderes Herstellungsverfahren, bei dem  
10 dieser Kathodenwerkstoff mit einer bestimmten Korngröße eingesetzt wird, und bei dem vorteilhaft zwischen Kathode und Elektrolyt eine  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ -Zwischenschicht gebildet wird, wird eine Kathode erhalten, die im Ein-

15 satz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle schon bei  $750^\circ\text{C}$  und einer Zellspannung von  $0,7\text{ V}$  eine Leistung von mehr als  $1\text{ W/cm}^2$  erzielen kann.

B e s c h r e i b u n g  
Kathodenwerkstoff für eine Hochtemperatur-  
Brennstoffzelle (SOFC) sowie eine daraus  
herstellbare Kathode

---

Die Erfindung betrifft einen Kathodenwerkstoff für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, sowie ein geeignetes Verfahren zur Herstellung einer diesen Kathodenwerkstoff umfassende Kathode.

Stand der Technik

Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) stellen auf Grund der erhöhten Temperaturen besondere Anforderungen an die verwendeten Materialien. So ist beispielsweise aus DE 195 43 759 C1 bekannt, in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle Cermets aus Nickel und yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) als Anodenmaterial und YSZ als Elektrolytmaterial einzusetzen.

Der in einer solchen Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzte Kathodenwerkstoff sollte auf Grund der hohen Temperaturen insbesondere folgende Eigenschaften aufweisen: Er sollte einen an die Umgebungsmaterialien angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, um thermisch bedingte Spannungen und damit einhergehende Zerstörungen zu vermeiden. Der Kathodenwerkstoff sollte ferner eine chemische Verträglichkeit mit den angrenzenden Materialien aufweisen sowie eine hohe elektrochemische Aktivität besitzen. Das bedeutet, dass der Kathodenwerkstoff ein gutes Sauerstoff-Reduktionsverhalten zeigen sollte. Darüber hinaus sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit und hohe ionische Leitfähig-

keit wünschenswert.

Aus EP 0 593 281 B1 ist ein Elektrodenwerkstoff bekannt, der aus  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{(1-y)}(\text{Al}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni})_y\text{CO}_3$  besteht, wobei gilt  $0,05 \leq y \leq 0,2$ . Dieses Material zeigt für geeignetes thermisches Ausdehnungsverhalten Hochtemperatur-Brennstoffzellen ein.

Aus der Literatur [1] ist ferner bekannt, zur Erhöhung der chemischen Stabilität und zur Verminderung einer Reaktion mit einem YSZ-Elektrolyten,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ -Kathoden mit einer A-Platz Unterstöchiometrie einzusetzen.

Eine Verbesserung der Leistung gegenüber einer  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ -Kathode wird in [2] offenbart, wo eine  $\text{La}_{0,8-x}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$  Kathode eingesetzt wird. Allerdings wird eine A-Platz Unterstöchiometrie bei diesem Werkstoff als leistungsvermindernd angesehen.

In EP 568 281 A1 und EP 510 820 A2 sind Elektroden beschrieben, die aus unterstöchiometrischen Perowskiten bestehen. Gemäß EP 568 281 A1 soll in Lanthan/Kalzium-Manganiten das Verhältnis (Lanthan + Kalzium)/Mangan kleiner als 1 sein, um zu gewährleisten, dass sich keine Lanthanhydroxide bilden. In EP 510 820 A2 wird ausgeführt, dass in den für Elektroden verwendeten Perowskitmaterialien ein Defizit an Kalzium, Lanthan oder Strontium vorliegen soll. Als Materialien werden Lanthan-Manganat oder Lanthan-Kobaltat genannt, wobei ein Teil des Kalziums durch Strontium ersetzt sein kann.

Der deutschen Patentschrift DE 197 02 619 C1 kann entnommen werden, dass eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften beispielsweise durch die Verwendung kobalthaltiger Kathodenmaterialien erreicht werden kann. Es wird ein unterstöchiometrisches Material für eine Kathode beschrieben, mit  $L_w M_x Mn_y Co_z O_3$  mit  $L$  = Lanthanid,  $M$  = Ca oder Sr, wobei anders als bei EP 0 593 281 B1 nunmehr  $0,9 < (w + x) < 1$  ist. Die Unterstöchiometrie des Materials soll vorteilhaft eine erhöhte elektrochemische Aktivität aufgrund eines verbesserten Sauerstoffreduktionsverhaltens bewirken.

Ferner sind aus der Literatur  $(La, Sr)(Co, Fe)O_x$  als sehr gute Materialien für einen Kathodenwerkstoff für Hochtemperatur-Brennstoffzellen bekannt, insbesondere wird dabei  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  erwähnt.

In der Regel ist es schwierig einen Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen Kathodenwerkstoffe, die in der Literatur beschrieben werden, anzustellen, da diese häufig unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen eingesetzt und getestet werden. Wünschenswert ist die Bereitstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die schon bei Temperaturen unterhalb von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  effizient arbeiten kann. Dabei sollte die Zellspannung nicht unterhalb von  $0,7\text{ V}$  liegen und dennoch eine möglichst hohe Leistung, beispielsweise oberhalb von  $0,8\text{ W/cm}^2$ , insbesondere oberhalb von  $1\text{ W/cm}^2$  erzielt werden.

### Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, einen verbesserten Kathodenwerkstoff für Hochtemperatur-Brennstoffzellen zur Verfügung zu stellen, der eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber den bislang aus dem Stand der Technik bekannten Kathodenmaterialien aufweist. Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Herstellungsverfahren für eine Kathode aus dem vorgenannten Kathodenwerkstoff bereit zu stellen.

Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch einen Kathodenwerkstoff mit der Gesamtheit an Merkmalen gemäß Hauptanspruch. Ferner wird die Aufgabe der Erfindung gelöst durch ein Herstellungsverfahren für eine Kathode sowie durch eine Kathode mit der Gesamtheit an Merkmalen gemäß der Nebenansprüche. Vorteilhafte Ausführungen des Kathodenwerkstoffes, der Kathode und des Herstellungsverfahrens finden sich in den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

### Gegenstand der Erfindung

Der anspruchsgemäße Kathodenwerkstoff besteht aus einem Material mit der folgenden allgemeinen Zusammensetzung:

$\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{3-\delta}$  mit  $0,02 \leq x \leq 0,05$ ,  $0,1 \leq y \leq 0,6$ ,  
und  $0,1 \leq z \leq 0,3$  und mit Ln = Lanthanide, M = Strontium oder Kalzium und C = Kobalt oder Kupfer. Eine besonders erfolgversprechende Ausführungsform weist dabei die Zusammensetzung  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  auf. Neben Kupfer bewirkt insbesondere der Kobaltanteil im Werkstoff ein gutes Sauerstoffreduktionsverhalten an der Kathode. Der Kupfer- bzw. Kobaltanteil kann bis zu 0,3

betragen. Höherer Anteile führen in der Regel zu chemischen Unverträglichkeiten und einem zu großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber den übrigen verwendeten Materialien, wie beispielsweise einem aus  
5 YSZ bestehenden Elektrolyten. Die Anteile von Eisen und Kobalt bzw. Eisen und Kupfer ergänzen sich anspruchsgemäß zu 1.

Die Komponenten auf den A-Plätzen, Ln und M, also Lanthanide und Strontium oder Kalzium, stellen die Kristallisation des Werkstoffes in der Kristallstruktur des Perowskiten sicher. Diese Kristallstruktur hat sich hinsichtlich der Materialeigenschaften als geeignet für  
10 die Hochtemperatur-Brennstoffzelle erwiesen. Als vorteilhaft hat sich insbesondere die Kombination von Lanthan und Strontium herausgestellt.

Im Unterschied zu bekannten Standard-Kathodenwerkstoffen liegt bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff die  
20 Besetzung der A-Plätze unterstöchiometrisch vor. Die Unterstöchiometrie bewegt sich dabei zwischen 0,02 und 0,05, so dass der Anteil beispielsweise von Lanthan und Strontium zwar kleiner als 1 aber regelmäßig größer als 0,95 ist. Die positiven Eigenschaften des Kathodenwerkstoffes werden durch den Austausch von Kalzium anstelle  
25 von Strontium oder anderer Lanthanide anstelle von Lanthan regelmäßig nicht beeinflusst.

Die erfindungsgemäße Kathode weist einen der vorgenannten erfindungsgemäßen Kathodenwerkstoffe auf. Ferner  
30 liegt dieser Werkstoff in der Kathode mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von 0,6 bis 0,8  $\mu\text{m}$  vor. Eine Korn-

größenverteilung um  $0,8\ \mu\text{m}$  hat sich als besonders geeignet herausgestellt. Bevorzugte Kathoden weisen als Kathodenwerkstoffe die Zusammensetzungen

$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-8}$ , oder  $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-8}$  oder

5 auch  $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-8}$  auf, ohne dass dadurch die übrigen offenbarten Zusammensetzungen eingeschränkt werden sollen. Eine weitere vorteilhafte Verbindungen, die unter die Erfindung fällt und einen etwas höheren Kobaltanteil aufweist, ist beispielsweise

$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-8}$ . Bei dieser Verbindung ist der thermische Ausdehnungskoeffizient etwas höher dafür sind jedoch die elektrochemischen Eigenschaften noch etwas besser, als bei den vorgenannten Verbindungen. Ebenfalls als besonders positiv hat sich die kupferhaltige Verbindung  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-8}$  herausgestellt. Die Materialdaten hinsichtlich des Sauerstoffreduktionsverhaltens sind gerade bei dieser Verbindung sehr vielversprechend.

20 Die vorgenannte vorteilhafte Korngrößenverteilung innerhalb der Kathode ist insbesondere durch ein besonderes Herstellungsverfahren möglich. Dabei wird das Ausgangsmaterial (Kathodenwerkstoff) mit einer mittleren Korngröße von  $d_{50}$  kleiner als  $2\ \mu\text{m}$ , insbesondere mit  
25 einer Korngröße von  $d_{50}$  zwischen  $0,6$  und  $0,8\ \mu\text{m}$  eingesetzt. Unter dem  $d_{50}$ -Wert ist der Median der Korngrößenverteilung zu verstehen, d. h. 50% der Teilchen (nach Anzahl) sind kleiner oder gleich dem  $d_{50}$ -Wert. Bei einer fertigen Kathode kann die mittlere Korngrößenverteilung beispielsweise über die Bildanalyse  
30 einer elektronenmikroskopischen Aufnahme bestimmt wer-



den. Möglich ist auch eine Abschätzung anhand einer elektronenmikroskopischen Aufnahme

Die relativ kleine Korngröße des Ausgangsmaterials im Zusammenhang mit dem ausgewählten Kathodenwerkstoff ermöglicht vorteilhaft eine geringe Sintertemperatur, die regelmäßig unterhalb von 1100 °C liegt. Hierbei ist insbesondere die Unterstöchiometrie für die hohe Sinteraktivität ausschlaggebend. Die geringe Sintertemperatur wiederum bewirkt einerseits durch die dadurch erzeugte Mikrostruktur die notwendige Porosität und gewährt andererseits vorteilhaft die erforderliche Stabilität.

Der erfindungsgemäße Kathodenwerkstoff für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle ermöglicht es, aufgrund seiner vorteilhaften Zusammensetzung in Verbindung mit einem daran angepassten, optimalen Herstellungsverfahren eine Kathode zu schaffen, die im Betrieb bei 750 °C und einer Zellspannung von 0,7 V reproduzierbar eine Leistung von mehr als 1 W/cm<sup>2</sup> zu erzielen vermag.

Ein geeignetes Herstellungsverfahren für eine erfindungsgemäße Kathode ist beispielsweise das nachfolgend beschriebene. Zunächst wird ein Anoden-Elektrolyt-Verbund hergestellt. Auf diesen wird zunächst eine Zwischenschicht mit einer geringen Porosität aufgebracht. Eine solche Schicht ist beispielsweise eine (Ce, Gd)O<sub>2-δ</sub>-Schicht (CGO-Schicht). Diese Zwischenschicht wird in Form eines Pulvers mit einer mittleren Korngröße d<sub>50</sub> kleiner als 2 µm, insbesondere mit einer Korngröße mit d<sub>50</sub> kleiner als 0,8 µm aufgebracht. Die

Sinterung erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 1250 und 1350 °C. Auf diese Weise erhält man eine Zwischenschicht mit einer Porosität von regelmäßig weniger als 35 %, insbesondere von weniger als 30%. Die Aufbringung des Pulvers der Zwischenschicht kann dabei durch übliche Verfahren, wie beispielsweise Siebdruck erfolgen.

In einem nächsten Schritt wird auf diesen Anoden-Elektrolyt-Zwischenschichtverbund, die Kathode in Form eines Pulvers mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  kleiner als 2 µm, insbesondere mit einer Korngröße mit  $d_{50}$  zwischen 0,6 und 0,8 µm aufgebracht. Als Pulvermaterialien sind alle vorgenannten Eisen und Kobalt- oder Kupferhaltigen Kathodenwerkstoffe mit A-Platz Unterstöchiometrie geeignet. Diese werden anschließend bei Temperaturen im Bereich von 950 bis 1150 °C gesintert, wobei man je nach Kathodenwerkstoff eine möglichst geringe Sintertemperatur wählt. Auf diese Weise erhält man eine Kathode mit einer Porosität von regelmäßig 20 bis 40 %, insbesondere von 25 bis 35 %. Dabei liegt eine mittlere Korngröße zwischen 0,4 und 1,0 µm, insbesondere zwischen 0,6 und 0,8 µm vor. Besonders vorteilhaft hat sich eine mittlere Korngröße von 0,8 µm herausgestellt. Die Aufbringung des Pulvers für die Kathodenschicht kann dabei ebenfalls durch übliche Verfahren, wie beispielsweise Siebdruck erfolgen.

#### Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand einiger Figuren und Ausführungsbeispiele näher erläu-

tert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

Das Kathodenmaterial der erfindungsgemäßen Kathode besteht aus  $\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{3-\delta}$  mit  $0,02 \leq x \leq 0,05$ ,  $0,1 \leq y \leq 0,6$  und  $0,1 \leq z \leq 0,3$ . Dabei bedeutet Ln = Lanthanide, M = Strontium oder Kalzium und C = Kobalt oder Kupfer.

Es besteht insbesondere aus Perowskiten mit dem Zusammensetzungsbereich  $\text{La}_{0,4-0,75}\text{Sr}_{0,3-0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  und  $x = 0,02 - 0,05$ .

Als ein besonders geeignetes Ausführungsbeispiel wird im weiteren auf den Kathodenwerkstoff mit der Zusammensetzung  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  eingegangen.

Probleme, die auf Grund der chemischen Unverträglichkeit mit dem Elektrolytmaterial und des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auftreten können, werden dabei regelmäßig wie folgt vermieden:

- ◆ Verwendung einer Zwischenschicht aus  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  zwischen Kathode und Elektrolyt. Dies reduziert die mechanischen Spannungen und verringert die Bildung von  $\text{SrZrO}_3$  durch räumliche Trennung der Reaktanten.
- ◆ Verwendung eines Kathodenmaterials mit einer A-Platz Unterstöchiometrie ( $x > 0$ ). Aufgrund der höheren Sinteraktivität sind so Sintertemperaturen der Kathode von regelmäßig unter  $1100^\circ\text{C}$  möglich. Dies verhindert einerseits Abplatzungen aufgrund des Unterschieds im thermischen Ausdehnungskoeffizienten und andererseits die Strontiumdiffusion durch die Zwischenschicht mit  $\text{SrZrO}_3$  Bildung. Hierbei wird die

Strontiumdiffusion zusätzlich durch die höhere Stabilität des unterstöchiometrischen Materials gegenüber dem Sr-Ausbau unterbunden. Die kobalthaltigen und insbesondere die stöchiometrischen Perowskite sind in der Regel chemisch nicht vollständig stabil. Das Material verarmt bei Anwesenheit von Reaktionspartnern - hier das YSZ - leicht an Strontium. Dieser Effekt wird auch Sr-Ausbau oder Strontium-Verarmung genannt.

Eine besonders vorteilhafte Vorgehensweise zur Herstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist im Folgenden angegeben. Als Ausgangsmaterialien werden verwendet:

- ◆ Ein Anoden-Elektrolyt-Verbund, wie er beispielsweise durch DE 195 43 759 C1 bekannt ist;
- ◆  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-8}$  Pulver (CGO), mit einer mittleren Korngröße  $d_{50} < 0,8 \mu\text{m}$ , insbesondere mit  $d_{50} = 0,2 \mu\text{m}$ ;
- ◆ Eisen- und kobalt- oder kupferhaltiges Kathodenmaterial (z. B.  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-8}$ ) mit A-Platz Unterstöchiometrie und mit einer mittleren Korngröße  $d_{50} < 2 \mu\text{m}$ , insbesondere  $d_{50}$  zwischen  $0,6$  und  $0,8 \mu\text{m}$ .

Die Materialien werden über Siebdruck oder ähnliche Verfahren auf den Anoden-Elektrolyt-Verbund aufgebracht. Das Sintern der beiden Schichten, der Zwischenschicht und der Kathode, muss anschließend bei Temperaturen erfolgen, die einerseits gering genug sind, um eine Reaktion mit dem YSZ Elektrolyten zu vermeiden, aber andererseits hoch genug sind, um eine ausreichende Versinterung der Materialien zu bewirken. Diese Tempe-

13

ratur liegt beim Sintern der CGO-Schicht zwischen 1250 und 1350 °C, insbesondere bei ca. 1300 °C, beim Sintern der Kathode zwischen 950 und 1150 °C, insbesondere bei ca. 1080 °C. Als Ergebnis erhält man eine Zwischenschicht und eine Kathode mit einer Mikrostruktur, wie sie beispielsweise in Figur 2b dargestellt ist. Hierbei ist es für eine hohe Leistungsdichte besonders wichtig, dass die Porosität der CGO-Schicht möglichst gering, auf jeden Fall unter 30 % liegt. Ferner sollte die Porosität der gesinterten Kathode zwischen 20 und 40 % liegen und eine mittlere Korngröße zwischen 0,4 und 1,0 µm, insbesondere von 0,8 µm aufweisen.

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Mikrostruktur eines Kathodenwerkstoffes ist in den Figuren 1 und 2 zu sehen.

In Figur 1 wurde ein kommerzieller (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Kathodenwerkstoff eingesetzt und bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Anschließend wurde die Kathode in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt und unter Standardbedingungen (Kathodengröße 40 x 40 mm<sup>2</sup>, 750 °C, 0,7 V Zellspannung, Gasanströmung parallel zu den Elektrodenoberflächen) getestet.

Die Parameter für die Versuche lauten:

Figur 1a: Sinterung bei 1200 °C, Leistung: 0,26 W/cm<sup>2</sup>

Figur 1b: Sinterung bei 1150 °C, Leistung: 0,30 W/cm<sup>2</sup>

Figur 1c: Sinterung bei 1100 °C, Leistung: 0,35 W/cm<sup>2</sup>

Man erkennt, dass sich bei manganbasierten Kathoden die Leistungsdichte durch Absenken der Sintertemperatur um 100 °C um ca. 30 % erhöhen lässt.

In Figur 2 wurde entsprechend ein erfindungsgemäßer Kathodenwerkstoff ( $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) eingesetzt und ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen gesintert und anschließend in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle unter Standardbedingungen getestet.

Die Parameter für die Versuche lauten:

Figur 2a: Sinterung bei 1120 °C, Leistung: 0,53 W/cm<sup>2</sup>

Figur 2b: Sinterung bei 1080 °C, Leistung: 1,01 W/cm<sup>2</sup>

Figur 2c: Sinterung bei 1040 °C, Leistung: 0,89 W/cm<sup>2</sup>

Die Figuren belegen, dass sich die Leistungsdichte durch Absenken der Sintertemperatur um nur 40 °C auf 1080 °C auf fast das Doppelte steigern lässt. Dieser Effekt ist nicht nur auf die verbesserte Mikrostruktur allein zurückzuführen. Zusätzlich bewirken niedrigere Sintertemperaturen regelmäßig auch eine geringere Neigung zur Ausbildung von  $\text{SrZrO}_3$  und zu Abplatzungen. Die Auswirkungen der A-Platz Unterstöchiometrie des Ausgangsmaterials auf die Leistungsfähigkeit der Kathoden werden in den Figuren 3a bis c aufgezeigt.

In Figur 3a ist der Vergleich zwischen einem kommerziellen manganhaltigen ( $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ) und einem erfindungsgemäßen ( $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) Kathodenwerkstoff dargestellt. Unter Standardbedingungen erreicht die Brennstoffzelle mit der manganhaltige Kathode knapp 0,7 A/cm<sup>2</sup>, während die erfindungsgemäße Kathode nahezu mehr als das Doppelte erreicht. Bei 0,7 V Zellspannung entspricht 1,43 A/cm<sup>2</sup> einer Leistungsdichte von ca. 1 W/cm<sup>2</sup>. Diese Leistungsdichte ist auch deutlich höher,

als die von manganbasierte Zellen anderer Hersteller [3].

In den Figuren 3b und 3c werden Brennstoffzellen mit Kathoden aus unterstöchiometrischen  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$  und Kathoden aus stöchiometrischem Kathodenwerkstoff unter Standardbedingungen verglichen.

In Figur 3b wird eine Kathode aus stöchiometrischem  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  als Kathodenwerkstoff mit zwei Kathoden verglichen, die eine 2%-ige

$(\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$  und eine 5%-ige

$(\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$  Unterstöchiometrie auf dem A-Platz aufweisen. Die 5%-ige Unterstöchiometrie bewirkt eine deutliche Leistungssteigerung von mehr ca. 35 %, während die 2%-ige Unterstöchiometrie sogar eine Verbesserung um mehr als 70 % zeigt.

In Figur 3c ist ein Vergleich zwischen einer stöchiometrischen  $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$  und einer weiteren erfindungsgemäßen unterstöchiometrischen Kathode

$(\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$  dargestellt. Der Strontiumgehalt ist hierbei nur halb so groß gewählt, wie in den Beispielen aus der Figur 3b. Auch hier führt eine 2%-ige Unterstöchiometrie auf den A-Platz schon zu einer Verbesserung der Leistung um mehr als 30 %.

Die erhöhte elektrochemische Aktivität der erfindungsgemäßen Kathode auf Grund eines verbesserten Sauerstoffreduktionsverhaltens im Vergleich zum vorgenannten Stand der Technik ermöglicht, SOFC-Brennstoffzellen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 750°C oder weniger zu betreiben und trotzdem hohe Leistungsdichten, insbesondere oberhalb von 1 W/cm<sup>2</sup> bei 0,7 V zu er-

zielen.

Um die Leistungsfähigkeit verschiedener Kathodenwerkstoffe vergleichen zu können, sollten diese unter identischen Bedingungen getestet werden, insbesondere unter Bedingungen, wie sie im Einsatz in Brennstoffzellenstapeln entsprechen. Dazu gehören beispielsweise die Mindestgröße einer Zelle, die  $40 \times 40 \text{ mm}^2$  nicht unterschreiten sollte. Ferner sollte eine Gasanströmung parallel zu den Elektrodenoberflächen vorgesehen sein.

Wichtig ist auch die Leistungsmessung bei einer bestimmten Zellspannung vorzusehen. Dazu bietet sich insbesondere eine Zellspannung von 0,7 Volt an. Davon abweichende Messbedingungen können zum Teil zu höheren Leistungsdichten führen [4], [5]. Diese Messbedingungen sind jedoch in der Regel nicht anwendungsrelevant. Mechanische Spannungen führen bei einer kleineren Elektrodenfläche weniger leicht zum Versagen, während eine im Brennstoffzellenstapel nicht realisierbare senkrechte Anströmung regelmäßig zu einem höheren Gasaustausch und damit zu höheren Leistungsdichten führt. Außerdem können die dort beschriebenen Zellen nachteilig nicht bei einer Zellspannung von weniger als 0,7 V auf Dauer betrieben werden, weil sonst die Gefahr besteht, dass das Nickel der Anode oxidiert wird.

In der Anmeldung zitierte Literatur:

- [1] G. Stochniol, E. Syskakis, A. Nauomidis; J. Am. Ceram. Soc, 78 (1995) 929-932.
- [2] S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson; Journal of Power Sources 4965 (2002) 1-10.



- 5
- [3] C. Christianse, S. Kristensen, H. Holm-Larsen, P.H. Larsen, M. Mogensen, P.V. Hendriksen, S. Linderoth in: SOFC-VIII (eds. S.C. Singhal, M. Dokiya) PV 2003-07, p. 105-112, The Electrochemical Society Proceedings, Pennigton, NJ (2003).
- [4] J.W. Kim, A.V. Virkar, K.-Z. Fung, K. Metha, S.C. Singhal; J. Electrochim. Soc., 146 (1999) 69-78.
- [5] S. de Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe; J. Electrochem. Soc., 144 (1997) L35-L37.

## Patentansprüche

---

1. Kathodenwerkstoff für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit der chemischen Zusammensetzung gemäß der Formel  $\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{3-\delta}$  mit
  - 5  $0,02 \leq x \leq 0,05,$
  - $0,1 \leq y \leq 0,6,$
  - $0,1 \leq z \leq 0,3$und mit Ln = Lanthanide, M = Strontium oder Kalzium und C = Kobalt oder Kupfer.
2. Kathodenwerkstoff nach Anspruch 1 mit  $0,3 \leq y \leq 0,5$ , insbesondere mit  $y = 0,4$ .
3. Kathodenwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2 mit
  - 10  $0,15 \leq z \leq 0,25$ , insbesondere mit  $z = 0,2$ .
4. Kathodenwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit Ln = Lanthan.
5. Kathodenwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit M = Strontium.
6. Kathodenwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit C = Kobalt.
- 20 7. Kathodenwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfassend  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  
 $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  oder  
 $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

- 5      8. Kathode für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle umfassend einem Kathodenwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Kathodenwerkstoff eine mittlere Korngröße im Bereich von 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$  aufweist.
9. Kathode nach Anspruch 8 mit  $0,3 \leq y \leq 0,5$ , insbesondere mit  $y = 0,4$ .
10. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 9 mit  $0,15 \leq z \leq 0,25$ , insbesondere mit  $z = 0,2$ .
- 10      11. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem der Kathodenwerkstoff eine mittlere Korngröße im Bereich von 0,6 bis 0,8  $\mu\text{m}$  aufweist.
12. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 11 mit  $\text{Ln} = \text{Lanthan}$ .
- 15      13. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 12 mit  $\text{M} = \text{Strontium}$ .
14. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 13 mit  $\text{C} = \text{Kobalt}$ .
- 20      15. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 14 aus  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  oder  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .
16. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 15 mit einer Porosität zwischen 20 und 40 %, insbesondere zwischen 25 und 35 %.
- 25      17. Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 16, bei dem eine  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ -Zwischenschicht mit einer Porosi-

tät von weniger als 30% zwischen Kathode und Elektrolyt angeordnet ist.

18. Verfahren zur Herstellung einer Kathode nach einem der Ansprüche 8 bis 17 mit den Schritten

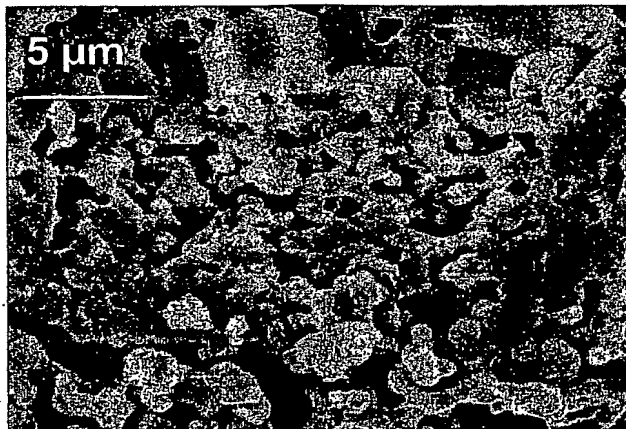
- auf einen Anoden-Elektrolyt Schichtverbund wird  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ -Pulver mit einer mittleren Korngröße von weniger als  $0,8 \mu\text{m}$  aufgebracht und gesintert, wobei eine  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ -Zwischenschicht entsteht
- auf diese Zwischenschicht wird ein Kathodenwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Pulver mit einer mittleren Korngröße von weniger als  $2 \mu\text{m}$  aufgebracht und gesintert.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem der Kathodenwerkstoff als Pulver mit einer mittleren Korngröße zwischen  $0,6$  und  $0,8 \mu\text{m}$  aufgebracht wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 19, bei dem eine  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ -Zwischenschicht mit der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  entsteht

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, bei dem eine  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ -Zwischenschicht mit einer Porosität von weniger als 30 % entsteht.

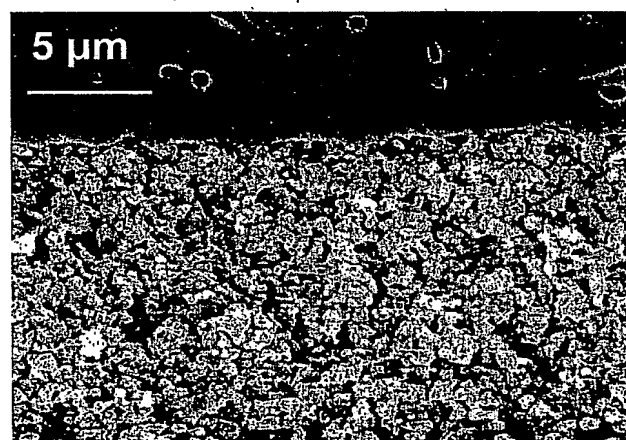
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, bei dem eine Kathodenschicht mit einer mittleren Korngröße von  $0,4$  bis  $0,1 \mu\text{m}$  entsteht.



Figur 1a



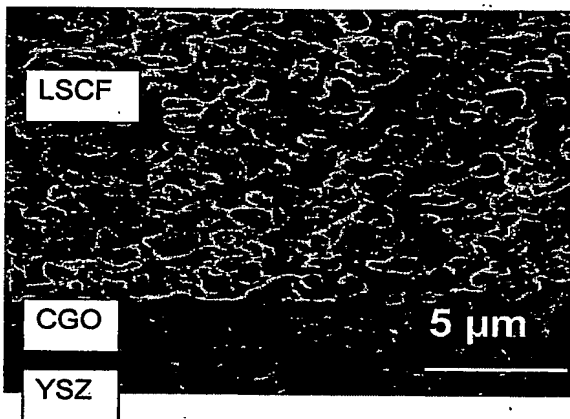
Figur 1b



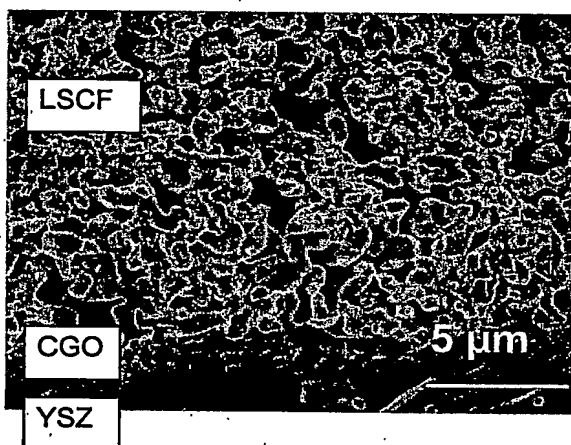
Figur 1c

BEST AVAILABLE COPY

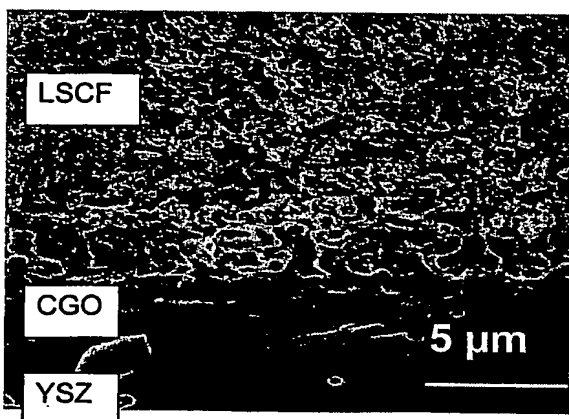
Figur 2a

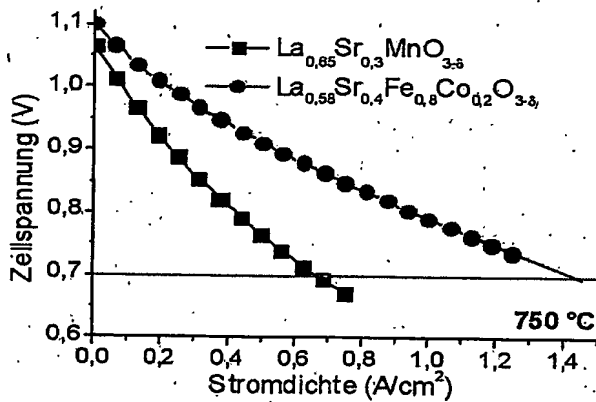


Figur 2b

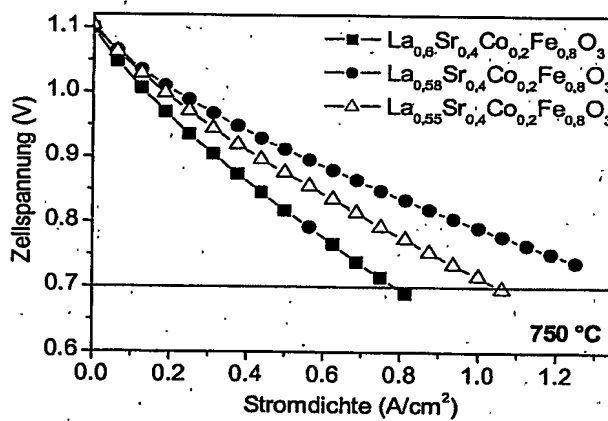


Figur 2c

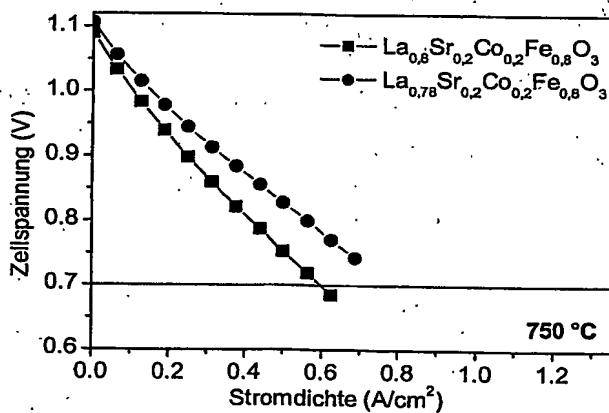




Figur 3a



Figur 3b



Figur 3c